

【発行国】

日本国特許庁 (J P)

【公報種別】 (19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-1623

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

公開特許公報 (A)

(51) Int.Cl.*

C 0 9 D 5/03

177/00

識別記号

P N T

P L S

庁内整理番号

F I

C 0 9 D 5/03

177/00

P N T

P L S

技術表示箇所

【公開番号】

特開平10-1623

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-157019

【公開日】 (22) 出願日 平成 8 年(1996) 6 月18日

平成10年(1998) 1月6日

(71) 出願人 000108982
ダイセル・ヒュルス株式会社
東京都千代田区蔵が岡3丁目2番5号
(72) 発明者 兵頭 信幸
兵庫県尼崎市火屋4丁目7-1
(72) 発明者 駒田 肇
兵庫県姫路市辻井7丁目7-87
(74) 代理人 弁理士 古谷 肇 (外3名)

【発明の名称】

静電塗装用粉体

(54) 【発明の名称】 静電塗装用粉体

【国際特許分類第6版】

(57) 【要約】

【課題】 塗装後の加熱溶融時に重合を行うことによ

C09D 5/03の、表面平滑性に優れ、かつ強度的にも全く問題のない

塗膜に仕上ることのできる静電塗装用粉体を提供す

177/00。 PLS

【解決手段】 ポリアミドを構成物質とし、互いに反応

【 F I 】 性を有する複数の樹脂組成物からなる静電塗装用真球状粉体。

C09D 5/03 PNT

177/00 PLS

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 3

【出願形態】 O L

【全頁数】 4

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミドを構成物質とし、互いに反応性を有する複数の樹脂組成物からなる静電塗装用真球状粉体。

【請求項2】 着色剤、安定剤及び添加剤の中から選ばれる1種以上が溶融混練された請求項1記載の静電塗装用真球状粉体。

【請求項3】 平均粒径（メディアン径）が20～80 μmである請求項1又は2記載の静電塗装用真球状粉体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電粉体塗装において使用する粉体に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】樹脂粉体を使用した塗装方法は、溶剤を使用しないため経済的であるばかりでなく、作業環境の点からも安全性が高く、また火気による爆発などの事故を起こす危険性が低いといった点において優れている。また厚みもコントロールしやすいため、使用頻度が高まってきている。

【0003】この樹脂を使用した塗装方法として大きく三種類の方法がある。流動浸漬塗装法、ミニコート法、静電塗装法である。その中でも100 μm程度の薄膜を調製する際には、通常、静電塗装法が用いられる。この方法で使用する粉体としては、ポリエチレン、エポキシ樹脂、ナイロン11、ナイロン12等が挙げられる。中でもナイロンは、耐薬品性、耐候性に優れているために、これらの特性を要求される自動車部品等に使用されている。

【0004】従来から使用されている粉体は、樹脂を極低温下でミル等を使用し機械的に粉砕する機械粉砕法、樹脂を溶剤に加熱溶解した後、冷却析出させる化学粉砕法等があるが、いずれの方法も一長一短がある。すなわち粉体塗装塗膜というのは、レベリングのためには溶融粘度の低い樹脂が良く、また強度面からいえば分子量の高い（溶融粘度の高い）ものがよい。しかしながら、いずれの項目をも満たすことは相反することであるために難しい。そこで分子量を溶融時にレベリングのしやすい、言い換えれば流れやすいところに設定し、かつ溶融することによって重合が起こり、分子量が増加することによって塗膜強度の出るものが望まれる。しかしながら、機械粉砕法においては、樹脂と添加剤をメルトブレンドする工程が必要となるため、互いに反応性のある樹脂同士を混合すると、部分的に重合が進んでしまうことになり、事実上反応性のある粉体を調整するのは難しい。また化学粉砕においては、大量の溶剤を必要とするため、その設備は巨大化せずにはおれず、少量多品種を要求される日本のニーズには合致しない。

【0005】次に粉体の形状についてであるが、機械粉砕法によって得られた粉体は歪な形状のものが多いため

電荷が均一に帯びにくいことと合わせて、静電塗装法にて塗装した際に被塗物にピンホールができやすくなる。膜厚にバラツキを生じるといった問題点がある。化学粉砕法によって得られた粉体はその形状がジャガイモ状で、機械粉砕品と比較するとそろっているが、やはり完全な球状でないため電荷が均一に帯びにくく、被塗物に対して付着しにくい。

【0006】また、塗膜の厚みについても薄く塗るといったことが行いにくいといった問題点が指摘されている。また、ホッパー内においても非球状粉体は、ブロッキングしやすく流動性が悪いという点も問題点として指摘されている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は鋭意検討の結果、塗膜のレベリングを行いやすするために、初期の分子量を低めに設定し、溶融時に重合を行うことにより、強度的にも全く問題のない塗膜に仕上がることのできる粉体を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、ポリアミドを構成物質とし、互いに反応性を有する複数の樹脂組成物からなる静電塗装用真球状粉体に関するものである。

【0009】先に述べたように、レベリングを行いやすくすることは、静電塗装のような薄膜塗装においては、クレークという塗膜上にできる斑点状の凹凸ができにくくなる。また塗装時に重合するということは、エッジ切れがしにくくなるという利点がある。上述したような粉体は、特開平2-107665号、特開平2-191605号により開示された方法にて製造することができる。この方法では、あらかじめ着色剤、安定剤等を混合した互いに反応性のある樹脂を使用し粉体とすることができ、着色剤、安定剤は均一に分散しているし、かつ耐熱性、耐熱性といった長期耐性にも優れている。また、この方法においては着色剤、安定剤などを任意に選択すること、また適量混合することが可能なため、少量多品種にも対応しやすい利点を有する。

【0010】また、本発明において得られる真球状粉体は、流動性が良いためホッパー内でのブロッキングも起こしにくく、粉体供給時に輸送のトラブルを起こしにくい。また真球状粉体であることから、静電塗装を行う際、電荷が表面上に均一に配置されるため付着しやすく、かつ真球状であることから最密充填された状態になりやすく、塗膜厚みのばらつきも機械粉砕品に比較すると格段によくなった。また先に述べたように粉体の粒径を分級等によって操作することにより塗膜厚みの均一かつ薄いものを作成することが可能となった。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明に使用するポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12又はこれらの共重合体、更には芳香族、脂環族ナイロンが挙げられる。

【0012】本発明において、反応性を有する樹脂の混合比は、樹脂内に含まれる官能基の数に依存し、官能基のモル比が等量となるように樹脂を混合することが、未反応物が残存せず、好ましい。

【0013】本発明に使用する着色剤としてはカーボンブラック、染料、顔料、金属酸化物などが、安定剤としては耐熱安定剤、耐候安定剤等が、添加剤としては可塑剤、表面レベリカ剤、脱泡し処理剤、フィラーカップリング剤等が挙げられる。これらのうち、着色剤の配合量は樹脂組成物 100重量部に対して 0.1~10重量部が適量である。安定剤の配合量としては、耐熱安定剤の場合は樹脂組成物 100重量部に対して 0.5~4重量部が、耐候性安定剤の場合は 0.3~5重量部が適量である。添加剤の配合量としては一般的に 0.1~5重量部程度が適量である。

【0014】本発明の粉体において、真球状とは、球体の表面のどの点をとっても、球の中心までの距離が常に一定であることをい、また、換言すると、どの角度から光を投影しても、投影した光に対して垂直な面にできる影が常に真円であることをいう。

【0015】尚、本発明の粉体は、120 μ m以下の粒径である粉体が90重量%以上であることが望ましい。粒径が120 μ mを超える粉体が多く含まれていると、静電塗装時における粉体のつきまわり性、外観等に影響が出てくるため好ましくない。さらに、本発明の粉体は、平均粒径20~80 μ mであることが好ましい。

【0016】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0017】実施例1

ラウリルラクタム 5kgを圧力容器内にとり、ドデカン二酸 290g、水 200gを加えて容器内を窒素置換した後、280℃で7時間ゆっくりと攪拌しながら反応を続けた。この時、容器内の圧力は25kg/cm²であり、これを徐々に減圧して容器内を 230℃にした。容器内から反応混合物を熔融状態で残圧を使って取り出し、水中で冷却後、得られた白色固形物を分析したところ、末端がカルボン酸のナイロン12が生成していた。m-クレーゾール中で測定した相対粘度は1.30であり、末端基のカルボン酸当量は350mmol/kg、アミノ末端当量は7mmol/kgであった。次にドデカン二酸を加えず、代わりにヘキサメチレンジアミン 147gを加えて、上記と同じ反応を行った。得られた固形状の物質を分析したところ、末端基のカルボン酸当量は5mmol/kg、アミノ末端当量は395mmol/kgであった。また、m-クレーゾール中で測定した相対粘度は1.30であった。上記の樹脂のうち、末端がカルボン酸のナイロン12オリゴマー50重量部に対して耐熱安定剤（イルガノックス1098、チバガイギー社製）0.2重量部、カーボンブラック 0.4重量部を2軸押出機を用いて混合し、末端がアミンのナイロン12オリゴマー50重量部に対して、

同様に耐熱安定剤 0.2重量部とカーボンブラック 0.4重量部を混合した。この2種類の樹脂を加熱溶融しギアポンプにて供給し、スタティックミキサーを通し混合したものを、回転ディスク上に供給し、噴霧造粒することにより粉体を調製した。ここで得られた真球状粉体は、平均粒径40 μ mのもので、ディスク回転数20,000rpmの条件にて得られた。また、このときの粉体のm-クレーゾール中における相対粘度は1.35であった。次に、得られた真球状粉体を 130℃にて固相重合を行い、m-クレーゾール中における相対粘度を1.60とした。得られた粉体を使用し、静電塗装を行った。この時使用した鉄板の大きさは90×130mm × 1mmである。テストの結果、ピンホール及びクレータの全くない 100 μ mの均一な厚みの塗膜が得られた。

【0018】実施例2

実施例1と同様の方法にて重合、押出、噴霧造粒、固相重合を行い、粉体を調製した（相対粘度1.60）。さらにこの粉体は平均粒径が40 μ mであるので、平均粒径20 μ m（最大粒径50 μ m）となる様に分級した。ここで得られた粉体を90×130 × 1mmの鉄板に静電塗装を行ったところ、ピンホール及びクレータの全くない30 μ mの均一な厚みの塗膜が得られた。

【0019】比較例1

相対粘度1.60のナイロン12ポリマー 100重量部に対して、耐熱安定剤（イルガノックス1098、チバガイギー社製）0.4重量部、カーボンブラック 0.8重量部を押出機にてメルトブレンドし、ペレット状の組成物を得た。ここで得られたペレットを冷凍粉碎法（機械的粉碎法）にて粉碎し、平均粒径60 μ mの粉体を得た。ここで得られた粉体を90×130 × 1mmの鉄板を使用し静電塗装を行ったところ、塗装時の鉄板への付着性が真球状粉体よりも悪く、かつ厚みも 100~130 μ mの塗膜が得られた。また、塗膜の表面は平滑ではなく、しわの多い塗膜であった。

【0020】比較例2

相対粘度1.50のナイロン12ポリマー 100重量部に対して耐熱安定剤（イルガノックス1098、チバガイギー社製）0.4重量部、カーボンブラック 0.8重量部を押出機にてメルトブレンドし、ペレット状の組成物を得た。ここで得られたペレットを、粉碎機にて冷却粉碎し、平均粒径44 μ mの粉体を得た。ここで得られた粉体を90×130 × 1mmの鉄板に静電塗装を行ったところ、塗装時の鉄板への付着性が真球状粉体の場合よりも悪かった。また、得られた塗膜の厚みは90~120 μ mであった。塗膜の表面はしわが多いが相対粘度1.60のそれよりも良好ではあった。

【0021】比較例3

相対粘度1.30のカルボン酸末端ナイロン12オリゴマー及び相対粘度1.30のアミノ末端オリゴマー 100重量部に対して耐熱安定剤（イルガノックス1098、チバガイギー社

製)0.4重量部、カーボンブラック 0.8重量部をメルトブレンドした後、冷却、粗粉碎を行い、小片状の混合物を得た。それをさらに粉碎機にて冷凍粉碎を行い、平均粒径 $40\mu\text{m}$ の粉体を得た。この粉体の相対粘度は1.45であった。さらに固相重合を行い、相対粘度1.60の粉体を得た。この粉体を使用して $90\times 130\times 1\text{mm}$ の鉄板に静電塗装を行ったところ、塗膜の厚みは $80\sim 110\mu\text{m}$ であった。塗膜の表面については真球状粉体を用いて得られた塗膜よりも平滑ではなく、表面のしわも若干多かった。

【0022】実施例3

実施例1と同様の方法にてオリゴマーの合成を行った。実施例1と同様に耐熱安定剤、カーボンブラックを混合して押し出しを行った後、実施例1と同じ装置を用い、回転ディスク上に混合試作したオリゴマーを供給し、噴霧造粒を行った。ディスク回転数 $25,000\text{rpm}$ で噴霧し、

平均粒径 $30\mu\text{m}$ の真球状粉体を得られた。この粉体を 130°C にて固相重合を行い、 m -クレゾール中の相対粘度を1.35から1.62にまで高めた。得られた粉体を使って静電塗装を 1cm φの鉄棒上に行い、 200°C で後加熱したところ、厚みが平均 $42\mu\text{m}$ の非常に平滑な塗膜が得られた。

【0023】比較例4

実施例3と同様にディスク回転数だけを変更し、 $10,000\text{rpm}$ で噴霧し、平均粒径 $90\mu\text{m}$ の真球状粉体を得た。この粉体を 130°C にて固相重合を行い、粘度を1.58になるまで加熱した。得られた粉体を実施例3と同条件で静電塗装したところ、粉体の鉄棒への付着は認められたが、ピンホールが多く、また表面も非常に粗いものしか得られなかった。塗膜厚みもバラツキが多いが、平均で約 $120\mu\text{m}$ であった。